

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 septembre 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/089937 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 23/52**,
C01B 3/58, 3/16, B01J 35/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000378

(22) Date de dépôt international :
17 février 2005 (17.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04 01615 18 février 2004 (18.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA ACETOW GmbH** [DE/DE]; Engesserstrasse 8,
79108 FREIBURG (DE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FA-
JARDIE, Franck** [FR/FR]; 3 rue Gustave Flaubert,
F-92500 RUEIL-MALMAISON (FR). **VERDIER,
Stephan** [FR/FR]; 3 allée de la Pagerie, F-92500
RUEIL-MALMAISON (FR). **YOKOTA, Kazuhiko**
[JP/FR]; 66 rue du Vertbois, F-75003 PARIS (FR).

(74) Mandataire : **DUBRUC, Philippe**; Direction de la
Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306
AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GOLD AND CERIUM OXIDE-BASED COMPOSITION, METHOD FOR THE PREPARATION AND THE USE
THEREOF IN THE FORM OF A CATALYST, IN PARTICULAR FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION
COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

(57) Abstract: The invention relates to a gold-based composition on a cerium oxide-based support characterised in that the halogen content thereof with respect to a molar halogen/gold ratio is equal to or less than 0.04, wherein the gold is embodied in the form of particles whose size is equal to or less than 10 nm. Said composition is obtainable by a method consisting in bringing a cerium oxide-based compound into contact with a gold halide-based compound, thereby forming the suspension thereof, the thus obtained medium pH being fixed to a value of at least 8, subsequently, in separating a solid from a reaction medium and in washing said solid with a basic solution. The inventive composition can be used in the form of a catalyst in carbon monoxide oxidation methods, for treating tobacco smoke and air.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition ô base d'or sur un support ô base d'oxyde de cérium qui est caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm. Elle est obtenue par un procédé dans lequel on met en contact un composé ô base d'oxyde de cérium et un composé ô base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé ô une valeur d'au moins 8; puis on sépare le solide du milieu réactionnel et on lave le solide avec une solution basique. Cette composition peut être utilisée comme catalyseur dans des procédés d'oxydation du monoxyde de carbone, de traitement de fumées de cigarette ou de traitement de l'air.



WO 2005/089937 A1

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE
PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT
5 POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

La présente invention concerne une composition à base d'or et d'oxyde
de cérium, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur,
10 notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment
dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces
procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses,
par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de
15 conversion du gaz à l'eau (water gas shift). On cherche même à oxyder le CO
à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de
l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques
horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées
de cigarettes.

20 Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point
de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour
répondre à ce besoin.

L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à
températures faibles et/ou à vvh élevées.

25 Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support
à base d'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce que sa teneur en
halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en
ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette
30 composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce
qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à
base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH
du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
- 35 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique.

L'invention concerne aussi un procédé selon un deuxième mode de
réalisation qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dépose de l'or sur un composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique;
- on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10.

5 Les compositions de l'invention sont efficaces à des températures basses, à des vvh élevées et en outre avec des teneurs en or qui sont faibles.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

10 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans cette description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris
15 inclusivement entre 57 et 71.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

20 Comme indiqué plus haut, la composition de l'invention comprend de l'or et de l'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium forme un support.

Le terme « support » doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition de l'invention, le ou les constituants qui sont majoritaires dans la composition, l'élément supporté étant présent essentiellement en
25 surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée serait présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

30 Il faut noter que la composition de l'invention peut contenir de l'or avec, en outre, au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre. Dans ce cas, ce ou ces autres éléments métalliques peuvent être présents par exemple dans une quantité d'au plus 400%, plus particulièrement d'au plus 120% et notamment comprise entre 5% et 50% par
35 rapport à l'or, cette quantité étant exprimée en % molaire élément(s) métallique(s)/or. Les compositions de ce type, dans le cas d'une utilisation à forte vvh, peuvent atteindre encore plus rapidement leur efficacité maximale.

Les teneurs en or, ou en or et élément métallique précité, de la composition ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique d'or, éventuellement avec l'élément métallique, par rapport à l'oxyde de cérium (ou aux oxydes) qui constitue le support.

En ce qui concerne le support, on utilise un composé présentant une surface spécifique suffisamment élevée pour permettre une dispersion de l'or à sa surface convenable pour que l'or puisse avoir une activité catalytique suffisante.

On peut utiliser notamment les oxydes de cérium à surface spécifique stabilisée. On entend par là les oxydes de cérium qui présentent une surface spécifique élevée même après avoir été exposés à des températures élevées.

On peut ainsi mentionner les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevet EP-A-153227, EP-A-153228, EP-A-239478, EP-A-275733. Ces oxydes peuvent présenter des surfaces d'au moins 85m²/g, notamment d'au moins 100m²/g, après calcination à une température comprise entre 350 et 450°C sur une durée de 6 heures par exemple.

On peut utiliser aussi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-300852 qui présente une surface spécifique d'au moins 15m²/g après calcination à une température comprise entre 800°C et 900°C pendant 2 heures au moins ou encore l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-388567 qui présente une surface d'au moins 190m²/g après calcination à une température comprise entre 350°C et 450°C pendant 2 heures au moins avec en outre aussi une surface spécifique d'au moins 15m²/g après calcination à une température comprise entre 800°C et 900°C sur la même durée.

Comme support intéressant et aussi à haute surface spécifique, on peut utiliser encore des compositions à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium. Les proportions respectives en cérium et en zirconium dans ces compositions peuvent varier dans une large gamme par exemple dans un rapport en masse oxyde de cérium/oxyde de zirconium compris entre 1/99 et 99/1. Toutefois, on peut utiliser plus particulièrement les compositions pour lesquelles on a une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

On peut citer ainsi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-207857 qui présente une surface spécifique supérieure à 10 m²/g jusqu'à une température

de 900°C. Cet oxyde peut présenter notamment une teneur en oxyde de zirconium comprise entre 1 et 20% par rapport au poids de l'oxyde cérique. On peut aussi mentionner la composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium qui fait l'objet de EP-A-605274 et dans laquelle le zirconium est en solution solide dans l'oxyde de cérium. Cette composition peut présenter une surface spécifique d'au moins 30 m²/g après calcination à 800°C pendant 6 heures.

On peut encore utiliser, comme support, des compositions à haute surface spécifique du type à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.

De telles compositions sont notamment décrites dans EP-A-906244. Dans ce dernier document les compositions présentent une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 ainsi qu'une surface spécifique d'au moins 35m²/g après calcination 6 heures à 900°C. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 40m²/g. Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins 45m²/g.

Ces compositions peuvent répondre à la formule Ce_xZr_yM_zO₂ dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le scandium et les terres rares à l'exception du cérium et z présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2, le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation x+y+z=1.

Des supports utilisables sont aussi ceux à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de praséodyme. La quantité de praséodyme peut varier dans de larges limites. Généralement, cette proportion peut aller jusqu'à un rapport massique exprimé en oxyde de praséodyme par rapport à l'oxyde de cérium de 50%. Elle est habituellement d'au moins 0,5%. Cette proportion peut ainsi être comprise entre 1 et 40%, notamment entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 1 et 10%. Selon une variante, la composition peut comprendre en outre du zirconium. Enfin, les compositions de ce type présentent après calcination 6 heures à 400°C une surface spécifique d'au moins 10m²/g, de préférence d'au moins 60m²/g et plus particulièrement d'au moins 80m²/g. Des compositions de ce type sont décrites dans EP-A-802824.

Il est encore possible d'utiliser pour la présente invention un composé à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément

métallique M choisi parmi le bismuth et l'étain, cet oxyde se trouvant de préférence en solution solide avec l'oxyde de cérium. De tels composés sont décrits dans EP-A-588691. Le rapport atomique entre l'élément M et le cérium peut être compris entre 1% et 50%.

5 On peut enfin utiliser comme support un composé à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane. Le rapport atomique entre l'élément Ti et le cérium est inférieur à 50% et compris entre 1% et 50% par exemple.

On notera bien toutefois que les compositions à base d'oxyde de cérium qui viennent d'être décrites ci-dessus n'ont été données qu'à titre d'exemples.
10 Il est tout à fait possible d'utiliser des compositions présentant des surfaces moins élevées, par exemple inférieures à $80\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à 350°C dans la mesure où, comme indiqué plus haut, il suffit que ces compositions possèdent des surfaces suffisantes pour permettre à l'or de jouer son rôle de catalyseur.

15 On notera enfin ici que, dans le cadre de la présente invention, le cérium qui rentre dans la constitution du support se présente sous une forme qui consiste essentiellement ou uniquement en de l'oxyde de cérium. Par « consiste essentiellement » on entend ici que des espèces amorphes du type par exemple hydroxyde ou oxyhydroxyde de cérium ne sont présentes qu'à
20 l'état de traces,

En définissant par amorphe tout produit dont le diffractogramme RX ne présente pas de raies de diffraction centrées sur la phase oxyde ou dont le diffractogramme RX présente des halos centrés sur la phase oxyde mais dont la largeur à mi-hauteur permettrait de calculer selon la méthode de
25 Debye-Scherrer des tailles de cristallites inférieures à 2 nm, on doit entendre, dans le cadre de la présente invention, par les termes : les espèces amorphes ne sont présentes qu'à l'état de traces, le fait que la comparaison d'un diagramme RX d'un oxyde de cérium pur avec celui d'un oxyde de cérium contenant ces espèces ne fait pas apparaître de différences décelables et
30 notamment ne fait pas apparaître de halos.

Ces commentaires s'appliquent au cas où le support comprend des oxydes de plusieurs éléments tels que décrits plus haut (zirconium, terres rares, titane notamment). Dans ce cas, ces éléments sont aussi essentiellement ou uniquement sous forme oxyde au sens donné plus haut.

35 La composition de l'invention présente deux caractéristiques spécifiques.

La première est sa teneur en halogène. L'halogène peut être plus particulièrement le brome ou le chlore. Cette teneur, qui est exprimée par le

rapport molaire halogène/or, est d'au plus 0,04. Plus particulièrement, elle est d'au plus 0,025 et de préférence d'au plus 0,01.

Le dosage de l'halogène peut être réalisé en mettant en œuvre la méthode suivante. La quantité de catalyseur nécessaire à l'analyse est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique (mélange H_2/O_2 à environ 2000°C). La vapeur résultante est piégée dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée. Dans le cas où un résidu solide est obtenu à l'issue du traitement sous chalumeau oxyhydrique celui-ci est mis en suspension dans la solution où ont été recueillis les gaz de combustion (eau + H_2O_2) puis on filtre. Le filtrat recueilli est ensuite analysé par chromatographie ionique et la teneur en halogène calculée en intégrant le facteur de dilution adéquat. On calcule enfin la teneur en halogène du catalyseur en tenant compte de la masse de catalyseur utilisée pour l'analyse.

L'autre caractéristique est la taille des particules d'or présentes dans la composition. Cette taille est d'au plus 10 nm, de préférence d'au plus 3 nm.

Ici, et pour l'ensemble de la présente description, cette taille est déterminée à partir de l'analyse des spectres RX de la composition, en utilisant la largeur (l) à mi hauteur du pic de diffraction de l'or. La taille des particules est proportionnelle à l'inverse (1/l) de la valeur de cette largeur l. On notera que l'analyse RX ne permet ni de détecter une phase correspondant à l'or pour des particules dont la taille est inférieure à 3nm ni de détecter l'or pour des teneurs en or inférieures à 0,25%. Dans ces deux cas, on peut utiliser l'analyse MET.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé peut être mis en œuvre selon un premier mode de réalisation.

Dans ce premier mode, la première étape du procédé consiste à mettre en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant d'un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre. Cette mise en contact se fait en formant une suspension qui est généralement une suspension aqueuse.

Cette suspension de départ peut être obtenue à partir d'une dispersion préliminaire d'un support à base d'oxyde de cérium du type décrit plus haut, préparée en dispersant ce support dans une phase liquide, et par mélange avec une solution ou une dispersion du composé d'or. Comme composé de ce type, on peut utiliser les composés chlorés ou bromés de l'or, par exemple

l'acide chloraurique HAuCl_4 ou ses sels comme NaAuCl_4 qui sont les composés les plus courants.

Dans le cas de la préparation d'une composition comprenant aussi de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, on peut choisir comme
5 composé de ces éléments les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates,
10 propionates, oxalates ou les citrates. On peut citer enfin en particulier pour le platine l'hydroxyde de platine (II) tétramine.

Pour la suite de la description du procédé on ne mentionnera que le composé à base de l'halogénure d'or mais on devra comprendre que la description s'applique de même aussi au cas où on mettrait en œuvre un
15 composé de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre tel que décrit ci-dessus.

La suspension de départ peut être obtenue par exemple en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or.

Selon une caractéristique spécifique du procédé, le pH de la suspension ainsi formée est amené à une valeur d'au moins 8, plus particulièrement d'au
20 moins 8,5 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

De préférence, on maintient le pH à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension, lors de la mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base de halogénure d'or par introduction
25 concomitante d'un composé basique. Par exemple lorsque l'on procède en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or, on ajoute en même temps un composé basique. Le débit de composé basique peut être ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante, c'est à dire une valeur variant de plus ou moins 0,3 unité
30 de pH par rapport à la valeur fixée.

Comme composé basique, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. On peut aussi mentionner l'urée. Le
35 composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution.

Selon une variante du procédé, il est possible de mettre en œuvre une dispersion du support et une solution ou dispersion du composé d'or qui ont été toutes les deux préalablement amenées à un pH d'au moins 8 de sorte

qu'il n'est pas nécessaire, lors de leur mise en contact, de rajouter un composé basique.

La mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base d'halogénure d'or se fait généralement à température ambiante mais il est possible de la faire à chaud par exemple à une température d'au moins 60°C.

La suspension formée lors de la première étape du procédé est généralement maintenue sous agitation pendant une durée de quelques minutes.

Dans une deuxième étape, on sépare le solide du milieu réactionnel, par tout moyen connu.

Le solide ainsi obtenu est ensuite lavé avec une solution basique. De préférence, cette solution basique présente un pH d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 9. La solution basique peut être à base des mêmes composés basiques que ceux qui ont été mentionnés plus haut.

Ce lavage peut être réalisé selon toute méthode convenable, par exemple en utilisant la technique du lavage piston ou par redispersion. Dans ce dernier cas, on redisperse le solide dans la solution basique puis, généralement après un maintien sous agitation, on sépare le solide du milieu liquide.

Le lavage avec la solution basique peut être répété plusieurs fois si nécessaire. Il peut être suivi, éventuellement par un lavage à l'eau.

A l'issue du lavage, le solide obtenu est généralement séché. Le séchage peut être fait par toute méthode convenable, par exemple à l'air ou encore par lyophilisation.

Il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une calcination. Cependant, une telle calcination n'est pas exclue, de préférence à faible température, c'est-à-dire à au plus 250°C pour une durée d'au plus 4 heures par exemple et sous air.

Selon une variante de l'invention, on peut faire subir au produit, notamment après le séchage, un traitement de réduction. Ce traitement est conduit de manière telle que la totalité de l'élément or présente un degré d'oxydation inférieure à son degré d'oxydation avant le traitement, ce degré d'oxydation avant traitement étant généralement de 3. Le degré d'oxydation de l'or peut être déterminé par des techniques connues de l'homme du métier par exemple par la méthode de réduction en température programmée (RTP) ou par spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Différents types de traitement de réduction peuvent être envisagés.

On peut tout d'abord effectuer une réduction chimique en mettant en contact le produit avec un réducteur tel que des ions ferreux, citrates ou stanneux, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'eau oxygénée, les hydrures comme NaBH_4 , l'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), le formaldéhyde en solution aqueuse (H_2CO), les réducteurs phosphorés dont le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium ou le NaH_2PO_2 . Ce traitement peut se faire en mettant en suspension le produit dans un milieu aqueux contenant le réducteur ou aussi sur le produit dans le milieu réactionnel après le dépôt de l'or. Dans le cas de la mise en œuvre de ce type de réduction, il peut être avantageux de faire ensuite une calcination dans les conditions décrites ci-dessus.

On peut aussi faire une réduction sous rayons ultra-violet; le traitement pouvant se faire, dans ce cas, sur une solution ou suspension du produit ou encore sur une poudre.

Dans le cas de ces deux types de traitement de réduction, ces traitements peuvent se faire avant ou après l'étape de lavage décrite plus haut.

Enfin, le traitement de réduction peut se faire par voie gaz en utilisant un gaz réducteur qui peut être choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, ce gaz pouvant être utilisé dans une concentration volumique quelconque. On peut utiliser tout particulièrement de l'hydrogène dilué dans de l'argon. Dans le cas d'un traitement de réduction selon ce dernier type, celui-ci se fait après l'étape de lavage précitée.

Dans ce cas, le traitement se fait à une température qui est d'au plus 200°C , de préférence d'au plus 180°C . La durée de ce traitement peut être comprise entre 0,5 et 6 heures notamment. A l'issue du traitement de réduction on peut éventuellement effectuer une calcination telle que décrite plus haut.

Le procédé de l'invention peut aussi être mis en œuvre selon un second mode de réalisation qui va maintenant être décrit.

La première étape consiste à déposer l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, sur le composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique.

La méthode par imprégnation est bien connue. On utilise de préférence l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner, ici le support à base d'oxyde de cérium, un volume d'une solution du composé d'or qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Le composé d'or est ici du même type que celui qui a été décrit plus haut pour le premier mode de réalisation.

Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

5 Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que ce qui a été décrit pour le procédé selon le premier mode.

10 Par ailleurs, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction et de séchage de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Enfin, il faut noter qu'il est aussi possible, dans le cas de la préparation d'une composition à base, outre l'or, d'un autre élément métallique, de
15 déposer dans un premier temps cet élément métallique sur le support, par exemple par imprégnation, puis, dans un deuxième temps, de procéder au dépôt de l'or en suivant les procédés qui viennent d'être décrits.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent
20 éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables. Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par
25 exemple comporter de l'alumine. On peut noter que le dépôt de l'or peut aussi se faire sur un support préalablement mis sous une forme du type donné ci-dessus.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus
30 particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température
35 ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 50°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 40°C. Enfin, elles peuvent aussi

être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent aller au moins jusqu'à $600.000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$.

Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C , traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène).

Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la granulométrie de la composition peut être comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$.

Dans le cas de granulés, cette taille peut se situer entre $700 \mu\text{m}$ et $1500 \mu\text{m}$, pour les perles, la taille peut être comprise entre $200 \mu\text{m}$ et $700 \mu\text{m}$ et entre $100 \mu\text{m}$ et $1500 \mu\text{m}$ pour les paillettes.

La composition catalytique peut être incorporée par mélange ou collage avec la fibre qui constitue le filtre de la cigarette (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». La composition catalytique peut également être déposée sur la partie interne du papier enveloppant le câble constituant le filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". La composition catalytique pourra aussi être introduite dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

Dans le cas de l'utilisation de la composition catalytique de l'invention dans un filtre pour cigarette, on peut effectuer le traitement de réduction de la composition une fois celle-ci incorporée dans le filtre. Le traitement de réduction se fait alors selon les méthodes qui ont été décrites plus haut.

La quantité de composition catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre et la perte de charge due à la présence de la composition dans le filtre. Elle est généralement d'au plus 350 mg par cigarette, de préférence elle est comprise entre 20 mg et 100 mg par cigarette.

L'invention concerne donc un filtre pour cigarette, qui contient une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut.

On notera ici que le terme « cigarette » doit être pris au sens large pour couvrir tout article destiné à être fumé et à base de tabac enveloppé dans un tube par exemple à base de papier ou de tabac. Ce terme s'applique donc ici aussi aux cigares et cigarillos.

5 Enfin, les compositions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans des traitements de purification de l'air dans le cas d'un air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone et, d'une manière générale, du type des composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques tels que les acides gras, 10 les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les oxydes d'azote (pour l'oxydation du NO en NO₂) et du type composés malodorants. On peut citer plus particulièrement comme composés de cette sorte l'éthanethiol, l'acide valérique et la triméthylamine. Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition telle que décrite 15 précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut. Les compositions de l'invention permettent de réaliser ce traitement à température ambiante.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans une première série d'exemples on donne des résultats pour l'oxydation du CO. Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test 20 catalytique d'oxydation du CO qui est décrit ci-dessous.

Le composé catalytique est testé sous forme de paillettes de 125 à 250 µm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

25 Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur un mélange synthétique contenant 1 à 10%vol de CO, 10%vol de CO₂, 10%vol de O₂, 1,8%vol de H₂O dans N₂. Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant entre 25 et 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h.

30 Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

35 La conversion du CO est tout d'abord mesurée à température ambiante (T= 17-25°C pour les exemples qui suivent) et ce n'est que lorsque cette conversion n'est pas totale à cette température que celle-ci est augmentée à l'aide d'un four de la température ambiante à 300°C avec une rampe de 10°C/min. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectroscopie

infrarouge par intervalle d'environ 10s afin de mesurer la conversion du CO en CO₂.

Lorsque la conversion du CO n'est pas totale à température ambiante, les résultats sont exprimés en température de demi-conversion (T50%), température à laquelle 50% du CO présent dans le flux gazeux est converti en CO₂.

Dans les exemples qui suivent, les composés catalytiques ont été évalués pour la réaction d'oxydation du CO en CO₂ dans les conditions suivantes :

10 Conditions A : 3%vol CO – VVH= 300.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 100 mg

15 VVH: 300.000 cm³/g_{cata}/h

Conditions B : 3%vol CO – VVH= 600.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

20 Masse de catalyseur: 50 mg

VVH: 600.000 cm³/g_{cata}/h

Conditions C : 10%vol CO – VVH=600.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 10%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

25 Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 50 mg

VVH: 600.000 cm³/g_{cata}/h

EXEMPLE 1

30 40g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface 170 m²/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de Na₂CO₃ 1M.

Parallèlement 0,8g de HAuCl₄.3H₂O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau.

35 La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de cérium. Le pH de la suspension est maintenu entre pH 8,7 et 9,3 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de Na₂CO₃ 1M. La

suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na_2CO_3 à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est séché sous air à 100°C pendant 2 heures puis traité 2h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 2

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le gâteau lavé est séché par lyophilisation avant le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 3

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1, excepté que le produit est séché par lyophilisation et n'est pas traité sous hydrogène après l'étape de séchage.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 4 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit n'est pas lavé (ni lavage avec la solution de Na_2CO_3 , ni lavage à l'eau) avant le séchage sous air et le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 5 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit ne subit qu'un lavage à l'eau (redispersion
5 dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de l'étape de filtration) et pas de lavage basique avant le séchage sous air et le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent
10 au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 6

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que l'on a ajouté 0,4 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ au lieu de 0,8 g et que le gâteau lavé a été lyophilisé avant le traitement sous hydrogène.

15 Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 7

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans
20 l'exemple 1 excepté que l'on a ajouté 0,2g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ au lieu de 0,8g et que le gâteau lavé a été lyophilisé avant le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

25 EXEMPLE 8 COMPARATIF

Cet exemple décrit un produit pour lequel l'or est déposé sur le support par un procédé présentant des conditions de pH différents de celles de l'invention et sans lavage basique.

30 3g de la poudre d'oxyde de cérium de départ de l'exemple 1 sont dispersés dans 300 ml d'eau à 60°C sous agitation.

5 ml d'une solution à 0,09 M de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont ensuite été ajoutés à la suspension d'oxyde de cérium en régulant le pH à 6,5-7,0 par addition simultanée d'une solution aqueuse de NaOH à 0,15 M.

35 La suspension est maintenue 30 min sous agitation à 60°C puis filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau à 40°C.

Le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante pendant 15h puis traité $\frac{3}{4}$ d'heure à 200°C sous H_2 .

Le catalyseur obtenu est de couleur gris brun. Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 9 COMPARATIF

5 Cet exemple décrit un produit pour lequel l'or est déposé sur le support par un procédé d'imprégnation sans lavage basique.

Le catalyseur est obtenu par imprégnation d'une solution aqueuse de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur une poudre d'oxyde de cérium de l'exemple 1. La solution aqueuse est évaporée et séchée. La poudre obtenue est ensuite calcinée 2
10 heures sous air à 500°C puis traitée 1 heure à 500°C sous un mélange d'hydrogène dilué à 5% dans l'azote.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

15 EXEMPLE 10

40 g d'oxyde de cérium (poudre de départ de l'exemple 1) sont imprégnés par 14 ml d'une solution aqueuse à 0,15M de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La pâte est mise en suspension dans 500 ml d'une solution aqueuse préalablement ajustée à pH 11 par Na_2CO_3 . La suspension est maintenue
20 sous agitation pendant 2 heures. Pendant cette période le pH de la suspension est maintenue à pH 11 par ajout d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 2 M. La suspension est ensuite filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est remis en suspension dans un volume d'eau pure équivalent au volume d'eaux-mères éliminées lors de l'étape de filtration.

25 La suspension est filtrée et le gâteau obtenu est lyophilisé.

La poudre obtenue est traitée 1 heure à 170°C sous un mélange d'hydrogène dilué à 10% dans l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

30

EXEMPLE 11

On donne ici un exemple de préparation d'un catalyseur sous forme de granulés.

21 g de granulés d'oxyde de cérium (CeO_2) / alumine (Al_2O_3) 90/10 en
35 poids d'oxyde et de surface spécifique $140 \text{ m}^2/\text{g}$ sont placés dans une colonne. Cette colonne est reliée par un système de circulation à un réacteur (1) contenant 125 g d'eau.

Parallèlement, on dissout 0,4 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans un réacteur (2) contenant 125 g d'eau.

La solution contenue dans le réacteur (1) est mise en circulation au travers de la colonne contenant les granulés de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un débit de 10 mL/min. Une fois la circulation établie entre le réacteur (1) et la colonne, le pH du réacteur (1) ajusté à 11 à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 1M.

La solution d'or est introduite sous agitation dans le réacteur (1) en 30 min. Le pH est maintenu à 11 dans le réacteur (1) par une solution de Na_2CO_3 1 M. La solution est maintenue sous agitation 1 h après l'ajout de la solution d'or.

La circulation est arrêtée entre le réacteur (1) et la colonne.

La solution mère est soutirée, puis remplacée par 250 g d'eau (pH ajusté à 11 avec Na_2CO_3 1 M à température ambiante). La circulation est reprise entre le réacteur (1) et la colonne pendant 10 min. Cette opération est répétée deux fois avant deux nouveaux lavages avec 450 g d'eau.

Les granulés sont séparés de la solution de lavage puis lyophilisés. Ils sont ensuite réduits 2 h à 170°C par un mélange gazeux composé de 3 vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

L'exemple qui suit illustre un traitement de réduction par voie chimique.

EXEMPLE 12

40 g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface $170 \text{ m}^2/\text{g}$ sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 11 par ajout d'une solution de NaOH 1M.

Parallèlement 0,8 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau.

La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de cérium. Le pH de la suspension est maintenu entre pH 10,7 et 11,3 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de NaOH 1M. On ajoute ensuite 27,3 g de citrate de sodium (Sigma-Aldrich). La suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de NaOH à pH 11 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation

pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

- 5 Le gâteau lavé est filtré sous vide puis calciné 2h à 200°C sous air.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

10

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Cl/Au (molaire)
1	< 3	0,98	0,008
2	< 3	0,98	0,008
3	< 3	0,98	0,008
4 comparatif	6	0,98	0,23
5 comparatif	4	0,98	0,057
6	< 3	0,49	0,023
7	< 3	0,24	0,023
8 comparatif	5,5	2,7	0,1
9 comparatif	28	1,00	3,9
10	< 3	1,00	0,039
11	< 3	0,52	0,032
12	< 3	1,00	0,005

On donne dans le tableau 2 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des différents exemples pour la conversion du CO.

15

Tableau 2

Exemple	Conversion du CO		
	Conditions A	Conditions B	Conditions C
1	100% à Ta	100% à Ta	-
2	100% à Ta	-	100% à Ta
3	50% à 43°C	-	50% à 45°C
4 comparatif	50% à 75°C	-	-
5 comparatif	50% à 72°C	-	-

6	100% à Ta	-	-
7	100% à Ta	-	-
8 comparatif	50% à 57°C	-	-
9 comparatif	50% à 284°C	-	-
10	100% à Ta	50% à 48°C	-
11	100% à Ta	100% à Ta	
12	-	100% à Ta	

Ta = Température ambiante = 17-25°C

L'exemple qui suit concerne l'oxydation de l'acétaldéhyde CH_3CHO . Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du CH_3CHO qui est décrit ci-dessous.

Dans ce test, on dispose d'une enceinte verrée d'un volume de 1,11 L équipée de deux orifices, l'un pour l'introduction de l'acétaldéhyde et du catalyseur, l'autre pour l'échantillonnage de la phase gazeuse.

Dans un premier temps, un volume d'acétaldéhyde liquide ($T_b=21^\circ\text{C}$) compris entre 0,7 et 2,8 μL est introduit à l'aide d'une seringue refroidie à 10°C . A température ambiante ($T=20$ à 30°C), la totalité de l'acétaldéhyde est vaporisée dans l'enceinte pour créer une atmosphère constituée de 250 à 1000 ppm d'acétaldéhyde dans l'air.

Dans un second temps, 100 mg de composé catalytique sous forme de poudre est introduit dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif évitant tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'enceinte. L'origine des temps est déterminée par l'introduction du catalyseur dans l'enceinte. La phase gazeuse est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour assurer le suivi de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde, la phase gazeuse de l'enceinte est prélevée au travers d'un septum à l'aide du dispositif d'échantillonnage dont est équipé un chromatographe Micro GC HP M200 de marque Hewlett Packard. Ce chromatographe permet d'analyser H_2O , CO , CO_2 et les différents composés qui ont entre 1 et 4 atomes de carbone. La phase gazeuse est analysée avant introduction du catalyseur puis après introduction à intervalles réguliers d'environ 3 minutes jusqu'à conversion complète de l'acétaldéhyde.

La conversion en acétaldéhyde est calculée de la manière suivante à l'aide des surfaces des chromatogrammes :

$$\text{Conv}(\text{CH}_3\text{CHO}) = [\text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t) - \text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t=0)] / \text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t=0)$$

EXEMPLE 13

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

- 5 On donne dans le tableau 3 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 250 ppm d'acétaldéhyde.

Tableau 3

Temps (min)	Conv. CH ₃ CHO
0	0
1	30
4	65
7	83
10	94
16	99
20	100

10

De manière analogue, on donne ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 1000 ppm d'acétaldéhyde.

Tableau 4

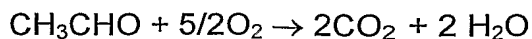
15

Temps (min)	Conv. CH ₃ CHO
0	0
6	72
16	92
30	99
40	100

Ces données montrent que 250 et 1000 ppm d'acétaldéhyde sont convertis à plus de 90% après respectivement 10 et 16 minutes et sont totalement convertis en respectivement 20 et 40 min.

20

L'analyse chromatographique permet de vérifier que les quantités de CO₂ et H₂O produites correspondent bien à une réaction d'oxydation totale qui conduit à l'élimination de l'acétaldéhyde selon :



Les exemples qui suivent concernent l'oxydation de l'éthanethiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), de l'acide valérique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$) et de la triméthylamine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$). Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation qui est décrit ci-dessous.

5 Dans ce test, on dispose d'une enceinte fermée en polymère d'un volume de 5,3 L équipé de plusieurs orifices permettant l'introduction de la molécule à oxyder, celle du catalyseur et l'échantillonnage de la phase gazeuse.

Dans un premier temps, un volume de molécule liquide est introduit à l'aide d'une seringue dans l'enceinte fermée. Les volumes injectés sont de 3,5,
10 5 et 6 μL respectivement pour l'éthanethiol, l'acide valérique et la triméthylamine (en solution aqueuse à 50%). A température ambiante ($T = 20$ à 30°C), la totalité du liquide injecté est vaporisée dans l'enceinte pour générer une atmosphère constituée de 200 vpm de molécule à oxyder dans l'air.

Dans un second temps, 200 mg de composé catalytique sous forme de
15 poudre sont introduits dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif évitant tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'enceinte. L'origine des temps est déterminée par l'introduction du catalyseur dans l'enceinte. La phase gazeuse est homogénéisée à l'aide d'une pompe de recirculation dont le débit est fixé à 13,5 L/min.

Pour assurer le suivi de la réaction d'oxydation, la phase gazeuse de l'enceinte est prélevée au travers d'un septum puis analysée par chromatographie en phase gazeuse. H_2O , CO , CO_2 et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ sont analysés sur un chromatographe Hewlett Packard Micro GC HP M200 grâce au dispositif de prélèvement dont est équipé cet analyseur. L'acide valérique
25 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$) et la triméthylamine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) sont analysés sur un chromatographe Varian 3200 en utilisant une seringue à gaz pour l'échantillonnage de la phase gazeuse de l'enceinte fermée. La phase gazeuse est analysée avant introduction du catalyseur puis après introduction à intervalles réguliers compris entre 3 et 10 minutes.

30 La conversion de la molécule à oxyder (M) est calculée de la manière suivante à l'aide des surfaces des chromatogrammes :

$$\text{Conv}(\text{M}) = [\text{surface}_\text{M}(t) - \text{surface}_\text{M}(t=0)] / \text{surface}_\text{M}(t=0)$$

Pour chaque molécule à oxyder étudiée, un test à blanc sans catalyseur est réalisé dans les mêmes conditions et pour lequel on n'observe aucune
35 évolution de la concentration en molécule à oxyder au cours du temps.

EXEMPLE 14

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

- 5 On donne dans le tableau 5 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm d'éthanethiol.

Tableau 5

Temps (min)	Conv. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
0	0
6	35
20	56
42	65
65	71

10

Ces données montrent que 200 vpm d'éthanethiol sont convertis à plus de 70% après 1h de réaction.

- 15 L'analyse de la phase gazeuse avec un tube de Draeger dioxyde de soufre SO_2 à $t=50$ min montre que plus de 100 vpm de SO_2 sont présents dans l'enceinte. L'évolution des concentrations en CO_2 , H_2O et la présence de SO_2 permet d'attribuer la disparition de l'éthanethiol à son oxydation partielle.

EXEMPLE 15

- 20 On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

On donne dans le tableau 6 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de l'acide valérique.

Tableau 6

25

Injection 200 vpm $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	Temps (min)	Concentration $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ (vpm)
1 ^{ère} injection	0	200
	4	0
	12	0
2 ^{ème} injection	16	0

23

	20	0
	28	0
3 ^{ème} injection	32	9
	36	0

Ces données montrent que chacune des injections de 200 vpm d'acide valérique sont convertis en moins de 3 minutes.

5 L'analyse de la phase gazeuse montre qu'au bilan 600 vpm d'acide valérique sont convertis et qu'il se forme 100 vpm de CO₂ et 1500 vpm de H₂O. L'évolution des concentrations en CO₂, H₂O et acide valérique permet d'attribuer la disparition de l'acide valérique à son oxydation partielle.

EXEMPLE 16

10 On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

On donne dans le tableau 7 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm de triméthylamine.

15

Tableau 7

Temps (min)	Conv. (CH ₃) ₃ N
0	0
5	66
10	71
20	80
30	83

Ces données montrent que 200 vpm de triméthylamine sont convertis à plus de 80% après 30 min de réaction.

20 L'analyse de la phase gazeuse montre qu'il se forme également 50 vpm de CO₂ et 1000 vpm de H₂O. L'évolution des concentrations en CO₂, H₂O et acide valérique permet d'attribuer la disparition de la triméthylamine à son oxydation partielle.

REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'or sur un support à base d'oxyde de cérium, caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en halogène est d'au plus 0,025, plus particulièrement d'au plus 0,01.
- 3- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 3 nm.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'halogène est le chlore.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en or est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, plus particulièrement dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.
- 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de praséodyme; ou d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément choisi parmi le bismuth, l'étain; ou encore à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane.

9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre.

5 10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'autre élément métallique précité est présent dans une quantité d'au plus 400%, plus particulièrement comprise entre 5% et 50%, par rapport à l'or.

10 11- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;

15 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique.

20 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le pH du milieu formé est maintenu à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base de l'halogénure d'or et, éventuellement à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, par addition d'un composé basique.

25 13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le solide obtenu est lavé avec une solution basique présentant un pH d'au moins d'au moins 8, de préférence d'au moins 9.

14- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

30 - on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique;
- on lave le solide issu de l'étape précédente avec un solution basique présentant un pH d'au moins 10.

35 15- Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le solide obtenu, avant ou après lavage, subit un traitement de réduction.

16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.

5 17- Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'on soumet le solide obtenu après lavage et, éventuellement, après le traitement de réduction, à une calcination à une température d'au plus 250°C.

10 18- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 17.

15 19- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift), dans le traitement des gaz de réformage (PROX).

20 20- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone, du type des composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques et du type composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 17.

25 21- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/52 C01B3/58 C01B3/16 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CENTENO M A ET AL: "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 234, no. 1-2, 8 August 2002 (2002-08-08), pages 65-78, XP004370576 ISSN: 0926-860X 2.1. Catalysts 3.4. TEM 3.5. XRD</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

22/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FU QI ET AL: "Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction" CHEM. ENG. J.; CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL MAY 15 2003, vol. 93, no. 1, 15 May 2003 (2003-05-15), pages 41-53, XP002298797 the whole document	1-19
A	OH H-S ET AL: "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 210, no. 2, 10 September 2002 (2002-09-10), pages 375-386, XP004468936 ISSN: 0021-9517 abstract Discussion and conclusion	1-20
Y	US 5 446 003 A (AUGUSTINE ROBERT L ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) column 3, line 7 - line 26	21
X	LIU W ET AL: "Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts - part II" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 153, 1995, pages 317-332, XP002295317 ISSN: 0021-9517	1-10, 18-20
Y	4.1. CO oxidation over the Au _{0.05} Ce(La) _{0.95} O _x Catalyst table 1	21
X	EP 1 040 870 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 4 October 2000 (2000-10-04) paragraphs '0048! - '0053!; claims 1,4,23; example 24	1-10,20
A	ANDREEVA D ET AL.: "Low-temperature WGS reaction over Au/CeO ₂ catalysts" CATALYSIS TODAY, vol. 72, 2002, pages 51-57, XP002298798 the whole document	1-19
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YUAN Y ET AL: "Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 170, no. 1, August 1997 (1997-08), pages 191-199, XP004465662 ISSN: 0021-9517 abstract page 196, column 2, paragraph 1 -----	1-19
X	FU Q ET AL: "Active non-metallic Au and Pt Species on ceria-based water-gas shift catalysts" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 301, 15 August 2003 (2003-08-15), pages 935-938, XP002275258 ISSN: 0036-8075 the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000378

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5446003	A	29-08-1995	NONE	
EP 1040870	A	04-10-2000	EP 1040870 A2	04-10-2000
			JP 2001187343 A	10-07-2001
			US 6492298 B1	10-12-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000378

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J23/52 C01B3/58 C01B3/16 B01J35/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CENTENO M A ET AL: "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts"</p> <p>APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 234, no. 1-2, 8 août 2002 (2002-08-08), pages 65-78, XP004370576</p> <p>ISSN: 0926-860X</p> <p>2.1. Catalysts</p> <p>3.4. TEM</p> <p>3.5. XRD</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-20

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000378

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FU QI ET AL: "Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction" CHEM. ENG. J.; CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL MAY 15 2003, vol. 93, no. 1, 15 mai 2003 (2003-05-15), pages 41-53, XP002298797 le document en entier	1-19
A	OH H-S ET AL: "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 210, no. 2, 10 septembre 2002 (2002-09-10), pages 375-386, XP004468936 ISSN: 0021-9517 abrégé Discussion and conclusion	1-20
Y	US 5 446 003 A (AUGUSTINE ROBERT L ET AL) 29 août 1995 (1995-08-29) colonne 3, ligne 7 - ligne 26	21
X	LIU W ET AL: "Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts - part II" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 153, 1995, pages 317-332, XP002295317 ISSN: 0021-9517	1-10, 18-20
Y	4.1. CO oxidation over the Au _{0.05} Ce(La) _{0.95} O _x Catalyst tableau 1	21
X	EP 1 040 870 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 4 octobre 2000 (2000-10-04) alinéas '0048! - '0053!; revendications 1,4,23; exemple 24	1-10,20
A	ANDREEVA D ET AL.: "Low-temperature WGS reaction over Au/CeO ₂ catalysts" CATALYSIS TODAY, vol. 72, 2002, pages 51-57, XP002298798 le document en entier	1-19

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No
PCT/FR2005/000378

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>YUAN Y ET AL: "Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation"</p> <p>JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 170, no. 1, août 1997 (1997-08), pages 191-199, XP004465662</p> <p>ISSN: 0021-9517</p> <p>abrégé</p> <p>page 196, colonne 2, alinéa 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19
X	<p>FU Q ET AL: "Active non-metallic Au and Pt Species on ceria-based water-gas shift catalysts"</p> <p>SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 301, 15 août 2003 (2003-08-15), pages 935-938, XP002275258</p> <p>ISSN: 0036-8075</p> <p>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000378

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5446003	A	29-08-1995	AUCUN	
EP 1040870	A	04-10-2000	EP 1040870 A2	04-10-2000
			JP 2001187343 A	10-07-2001
			US 6492298 B1	10-12-2002